

2271/66100

JC997 U.S. PTO  
09/981848  
10/16/01

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy  
of the following application as filed with this office.

Date of Application: October 19, 2000

Application Number: Japanese Patent Application  
No. 2000-318723

Applicant(s): RICOH COMPANY, LTD.

September 6, 2001

Commissioner,  
Patent Office                    Kouzo Oikawa (Seal)

Certificate No. 2001-3082358

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JC997 U.S. PTO  
09/981848  
10/16/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2000年10月19日

出願番号  
Application Number:

特願2000-318723

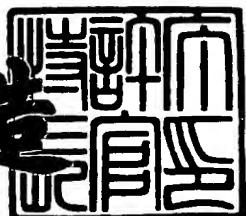
出願人  
Applicant(s):

株式会社リコー

2001年 9月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3082358

【書類名】 特許願

【整理番号】 9908545

【提出日】 平成12年10月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01S 03/18

【発明の名称】 結晶成長方法および結晶成長装置およびIII族窒化物  
結晶およびIII族窒化物半導体デバイス

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社 リコー  
内

【氏名】 皿山 正二

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区貝ヶ森3-29-5

【氏名】 島田 昌彦

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市宮城野区鶴ヶ谷1-12-4

【氏名】 山根 久典

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

【氏名又は名称】 株式会社 リコー

【代表者】 桜井 正光

【代理人】

【識別番号】 100090240

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区浅間町1丁目5番1号 インテンシ  
ョン横浜601号

【弁理士】

【氏名又は名称】 植本 雅治

特2000-318723

【電話番号】 045-316-1042

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009793

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808722

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 結晶成長方法および結晶成長装置およびIII族窒化物結晶およびIII族窒化物半導体デバイス

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、II I族窒化物結晶を成長させるときに、アルカリ金属蒸気を第1の反応容器内に閉じ込める特徴とする結晶成長方法。

【請求項2】 第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、II I族窒化物結晶を成長させるときに、窒素原料が第1の反応容器の外部から第1の反応容器内に通過する領域を、アルカリ金属蒸気が塞がないようにすることを特徴とする結晶成長方法。

【請求項3】 第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、II I族窒化物結晶を成長させるときに、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液の表面より上部の温度を、アルカリ金属蒸気が凝縮しない温度以上に制御することを特徴とする結晶成長方法。

【請求項4】 第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、II I族窒化物結晶を成長させるときに、窒素原料が第1の反応容器の外部から第1の反応容器内に通過する領域を、温度制御することを特徴とする結晶成長方法。

【請求項5】 第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、II I族窒化物結晶を成長させるときに、第1の反応容器の外側に第2の反応容器を設け、第2の反応容器の外側から窒素原料を導入し、第2の反応容器内の窒素原料を第1の反応容器内に導入しつつ、第1の反応容器内にアルカリ金属蒸気を閉じ込める特徴とする結晶成長方法。

【請求項6】 請求項1乃至請求項5のいずれか一項に記載の結晶成長方法

において、窒素原料を、第1の反応容器あるいは第2の反応容器の水平方向から、もしくは、水平方向よりも下側方向から、第1の反応容器あるいは第2の反応容器内に導入することを特徴とする結晶成長方法。

【請求項7】 第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、II族窒化物結晶を成長させる結晶成長装置であって、アルカリ金属と少なくともII族金属を含む混合融液が保持されている第1の反応容器の外側には、混合融液内あるいは混合融液表面で、III族窒化物が結晶成長可能な温度に制御できるよう第1の加熱装置が設けられており、さらに、混合融液の表面より上部の温度を制御できるように、第2の加熱装置が第1の加熱装置の上部に設けられていることを特徴とする結晶成長装置。

【請求項8】 第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、II族窒化物結晶を成長させる結晶成長装置であって、窒素原料が第1の反応容器の外部から第1の反応容器内に通過する領域を温度制御するために、前記領域の外側には第3の加熱装置が設けられていることを特徴とする結晶成長装置。

【請求項9】 第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、II族窒化物結晶を成長させる結晶成長装置であって、第1の反応容器の外側には第2の反応容器が設けられており、第2の反応容器の外側から窒素原料を導入し、第2の反応容器内の窒素原料を第1の反応容器内に導入しつつ、第1の反応容器内にアルカリ金属蒸気を閉じ込めるようになっていることを特徴とする結晶成長装置。

【請求項10】 請求項7乃至請求項9のいずれか一項に記載の結晶成長装置において、窒素原料を、第1の反応容器あるいは第2の反応容器の水平方向から、もしくは、水平方向よりも下側方向から、第1の反応容器あるいは第2の反応容器内に導入するようになっていることを特徴とする結晶成長装置。

【請求項11】 請求項1乃至請求項6のいずれか一項に記載の結晶成長方法を用いて結晶成長させたIII族窒化物結晶。

【請求項12】 請求項11記載のIII族窒化物結晶を用いて作製されたIII族窒化物半導体デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、結晶成長方法および結晶成長装置およびIII族窒化物結晶およびIII族窒化物半導体デバイスに関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、紫～青～緑色光源として用いられているInGaAlN系(III族窒化物)デバイスは、そのほとんどがサファイアあるいはSiC基板上にMO-CVD法(有機金属化学気相成長法)やMBE法(分子線結晶成長法)等を用いた結晶成長により作製されている。サファイアやSiCを基板として用いる場合には、III族窒化物との熱膨張係数差や格子定数差が大きいことに起因する結晶欠陥が多くなる。このために、デバイス特性が悪く、例えば発光デバイスの寿命を長くすることが困難であったり、動作電力が大きくなったりするという問題がある。

【0003】

さらに、サファイア基板の場合には絶縁性であるために、従来の発光デバイスのように基板側からの電極取り出しが不可能であり、結晶成長した窒化物半導体表面側からの電極取り出しが必要となる。その結果、デバイス面積が大きくなり、高コストにつながるという問題がある。また、サファイア基板上に作製したII族窒化物半導体デバイスは、劈開によるチップ分離が困難であり、レーザダイオード(LD)で必要とされる共振器端面を劈開で得ることが容易ではない。このため、現在はドライエッティングによる共振器端面形成や、あるいはサファイア基板を $100\mu m$ 以下の厚さまで研磨した後に、劈開に近い形での共振器端面形成を行っている。この場合にも、従来のLDのような共振器端面とチップ分離を单一工程で、容易に行うことが不可能であり、工程の複雑化ひいてはコスト高につながる。

## 【0004】

これらの問題を解決するために、サファイア基板上にIII族窒化物半導体膜を選択横方向成長やその他の工夫を行うことで、結晶欠陥を低減させることが提案されている。

## 【0005】

例えば文献「Japanese Journal of Applied Physics Vol.36 (1997) Part 2, No.12A, L1568-1571」（以下、第1の従来技術と称す）には、図6に示すようなレーザダイオード（LD）が示されている。図6のレーザダイオードは、MO-VPE（有機金属気相成長）装置にてサファイア基板1上にGaN低温バッファ層2とGaN層3を順次成長した後に、選択成長用のSiO<sub>2</sub>マスク4を形成する。このSiO<sub>2</sub>マスク4は、別のCVD（化学気相堆積）装置にてSiO<sub>2</sub>膜を堆積した後に、フォトリソグラフィ、エッチング工程を経て形成される。次に、このSiO<sub>2</sub>マスク4上に再度、MO-VPE装置にて20 μmの厚さのGaN膜3を成長することで、横方向にGaNが選択成長し、選択横方向成長を行わない場合に比較して結晶欠陥を低減させている。さらに、その上層に形成されている変調ドープ歪み超格子層（MD-SLS）5を導入することで、活性層6へ結晶欠陥が延びることを防いでいる。この結果、選択横方向成長及び変調ドープ歪み超格子層を用いない場合に比較して、デバイス寿命を長くすることが可能となる。

## 【0006】

この第1の従来技術の場合には、サファイア基板上にGaN膜を選択横方向成長しない場合に比較して、結晶欠陥を低減させることが可能となるが、サファイア基板を用いることによる、絶縁性と劈開に関する前述の問題は依然として残っている。さらには、SiO<sub>2</sub>マスク形成工程を挟んで、MO-VPE装置による結晶成長が2回必要となり、工程が複雑化するという問題が新たに生じる。

## 【0007】

また、別の方法として、例えば文献「Applied Physics Letters, V 1.73, No. 6, P.832-834(1998)」（以下、第2の従来技術と称す）には、GaN厚膜基板を応用することが提案されている。この第2の従来技術では、前述の第1の従来

技術の $20\text{ }\mu\text{m}$ の選択横方向成長後に、H-VPE（ハイドライド気相成長）装置にて $200\text{ }\mu\text{m}$ のGaN厚膜を成長し、その後に、この厚膜成長したGaN膜を $150\text{ }\mu\text{m}$ の厚さになるように、サファイア基板側から研磨することにより、GaN基板を作製する。このGaN基板上にMO-VPE装置を用いて、LDデバイスとして必要な結晶成長を順次行ない、LDデバイスを作製する。この結果、結晶欠陥の問題に加えて、サファイア基板を用いることによる絶縁性と劈開に関する前述の問題点を解決することが可能となる。

## 【0008】

しかしながら、第2の従来技術は、第1の従来技術よりもさらに工程が複雑になっており、より一層のコスト高となる。また、第2の従来技術の方法で $200\text{ }\mu\text{m}$ ものGaN厚膜を成長させる場合には、基板であるサファイアとの格子定数差及び熱膨張係数差に伴う応力が大きくなり、基板の反りやクラックが生じるという問題が新たに発生する。また、このような複雑な工程を行なっても結晶欠陥密度は $10^6\text{ 個}/\text{cm}^2$ 台程度までしか低減できず、実用的な半導体デバイスを得ることができない。

## 【0009】

この問題を回避するために、特開平10-256662号には、厚膜成長する元の基板（特開平10-256662号ではサファイアとスピネルが最も望ましいと記載されている）の厚さを $1\text{ mm}$ 以上とすることが提案されている。この厚さ $1\text{ mm}$ 以上の基板を用いることにより、厚膜のGaN膜を $200\text{ }\mu\text{m}$ 成長しても、基板の反りやクラックが生じないとしている。しかし、このように厚い基板は、基板自体のコストが高く、また研磨に多くの時間を費やす必要があり、研磨工程のコストアップにつながる。すなわち、厚い基板を用いることにより、薄い基板を用いる場合に比較して、コストが高くなる。また、厚い基板を用いる場合には、厚膜のGaN膜を成長した後には基板の反りやクラックが生じないが、研磨の工程で応力緩和し、研磨途中で反りやクラックが発生する。このため、厚い基板を用いても、結晶品質の高いGaN基板を大面積化で容易に作成することはできない。

## 【0010】

一方、文献「Journal of Crystal Growth, Vol.189/190, p.153-158(1998)」（以下、第3の従来技術と称す）には、GaNのバルク結晶を成長させ、それをホモエピタキシャル基板として用いることが提案されている。この技術は、1400～1700℃の高温、及び数10kbarもの超高圧の窒素圧力中で、液体GaからGaNを結晶成長させる手法となっている。この場合には、このバルク成長したGaN基板を用いて、デバイスに必要なIII族窒化物半導体膜を成長することが可能となる。従って、第1及び第2の従来技術のように工程を複雑化されることなく、GaN基板を提供できる。

#### 【0011】

しかしながら、第3の従来技術では、高温、高圧中の結晶成長が必要となり、それに耐えうる反応容器が極めて高価になるという問題がある。加えて、このような成長方法をもってしても、得られる結晶の大きさは高々1cm程度であり、デバイスを実用化するには小さ過ぎるという問題がある。

#### 【0012】

この高温、高圧中のGaN結晶成長の問題点を解決する手法として、文献「Chemistry of Materials Vol.9 (1997) P.413-416」（以下、第4の従来技術と称す）には、アルカリ金属であるNaをフラックスとして用いたGaN結晶成長方法が提案されている。この方法は、アジ化ナトリウム ( $\text{NaN}_3$ ) と金属Gaをフラックスおよび原料として、ステンレス製の反応容器（容器内寸法；内径=7.5mm、長さ=100mm）に窒素雰囲気で封入し、その反応容器を600～800℃の温度で24～100時間保持することにより、GaN結晶を成長させるものである。この第4の従来技術の場合には、600～800℃程度の比較的低温での結晶成長が可能であり、容器内圧力も高々100kg/cm<sup>2</sup>程度と第3の従来技術に比較して圧力を低くできる点が特徴である。しかし、この方法の問題点としては、得られる結晶の大きさが1mmに満たない程度に小さい点である。この程度の大きさではデバイスを実用化するには第3の従来技術の場合と同様に小さすぎる。

#### 【0013】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、第1や第2の従来技術の問題点である工程を複雑化させることなく、第3の従来技術の問題点である高価な反応容器を用いることなく、かつ第3や第4の従来技術の問題点である結晶の大きさが小さくなることなく、高性能の発光ダイオードやLD等のデバイスを作製するための実用的な大きさのIII族窒化物結晶を提供し、また、このようなIII族窒化物結晶を成長させることの可能な結晶成長方法および結晶成長装置を提供し、さらに、高性能なIII族窒化物半導体デバイスを提供することを目的としている。

## 【0014】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、請求項1記載の発明は、第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、III族窒化物結晶を成長させるときに、アルカリ金属蒸気を第1の反応容器内に閉じ込める特徴としている。

## 【0015】

また、請求項2記載の発明は、第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、III族窒化物結晶を成長させるときに、窒素原料が第1の反応容器の外部から第1の反応容器内に通過する領域を、アルカリ金属蒸気が塞がないようにすることを特徴としている。

## 【0016】

また、請求項3記載の発明は、第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、III族窒化物結晶を成長させるときに、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液の表面より上部の温度を、アルカリ金属蒸気が凝縮しない温度以上に制御することを特徴としている。

## 【0017】

また、請求項4記載の発明は、第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、III族窒化物結晶を成長させるときに、窒素原料が第1の反応容器の

外部から第1の反応容器内に通過する領域を、温度制御することを特徴としている。

## 【0018】

また、請求項5記載の発明は、第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、III族窒化物結晶を成長させるときに、第1の反応容器の外側に第2の反応容器を設け、第2の反応容器の外側から窒素原料を導入し、第2の反応容器内の窒素原料を第1の反応容器内に導入しつつ、第1の反応容器内にアルカリ金属蒸気を閉じ込める特徴としている。

## 【0019】

また、請求項6記載の発明は、請求項1乃至請求項5のいずれか一項に記載の結晶成長方法において、窒素原料を、第1の反応容器あるいは第2の反応容器の水平方向から、もしくは、水平方向よりも下側方向から、第1の反応容器あるいは第2の反応容器内に導入することを特徴としている。

## 【0020】

また、請求項7記載の発明は、第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、III族窒化物結晶を成長させる結晶成長装置であって、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液が保持されている第1の反応容器の外側には、混合融液内あるいは混合融液表面で、III族窒化物が結晶成長可能な温度に制御できるように第1の加熱装置が設けられており、さらに、混合融液の表面より上部の温度を制御できるように、第2の加熱装置が第1の加熱装置の上部に設けられていることを特徴としている。

## 【0021】

また、請求項8記載の発明は、第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、III族窒化物結晶を成長させる結晶成長装置であって、窒素原料が第1の反応容器の外部から第1の反応容器内に通過する領域を温度制御するために、前記領域の外側には第3の加熱装置が設けられていることを特徴としている。

【0022】

また、請求項9記載の発明は、第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、III族窒化物結晶を成長させる結晶成長装置であって、第1の反応容器の外側には第2の反応容器が設けられており、第2の反応容器の外側から窒素原料を導入し、第2の反応容器内の窒素原料を第1の反応容器内に導入しつつ、第1の反応容器内にアルカリ金属蒸気を閉じ込めるようになっていることを特徴としている。

【0023】

また、請求項10記載の発明は、請求項7乃至請求項9のいずれか一項に記載の結晶成長装置において、窒素原料を、第1の反応容器あるいは第2の反応容器の水平方向から、もしくは、水平方向よりも下側方向から、第1の反応容器あるいは第2の反応容器内に導入するようになっていることを特徴としている。

【0024】

また、請求項11記載の発明は、請求項1乃至請求項6のいずれか一項に記載の結晶成長方法を用いて結晶成長させたIII族窒化物結晶を特徴としている。

【0025】

また、請求項12記載の発明は、請求項11記載のIII族窒化物結晶を用いて作製されたIII族窒化物半導体デバイスを特徴としている。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。本発明は、第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、III族窒化物結晶を成長させるとときに、アルカリ金属蒸気を第1の反応容器内に閉じ込めるなどを特徴としている。

【0027】

本発明の結晶成長方法では、第1の反応容器内には、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液があり、この第1の反応容器は結晶成長が可能なよ

うに温度制御されている。窒素原料はこの第1の反応容器の外部より導入され、アルカリ金属とIII族金属と窒素原料が反応することで、III族窒化物が結晶成長する。なお、ここで、窒素原料とは、窒素分子、原子状窒素、あるいは窒素を含む化合物から生成された窒素分子や原子状窒素のことである。

## 【0028】

III族窒化物が結晶成長する温度領域では、アルカリ金属はある蒸気圧を有する。本発明では、このアルカリ金属蒸気が第1の反応容器内に閉じ込められ、第1の反応容器外に拡散するがないようにしている。

## 【0029】

特に、本発明は、第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、II族窒化物結晶を成長させるときに、窒素原料が第1の反応容器の外部から第1の反応容器内に通過する領域を、アルカリ金属蒸気が塞がないようにすることを特徴としている。

## 【0030】

ここで、窒素原料が第1の反応容器の外部から第1の反応容器内に通過する領域を、アルカリ金属蒸気が塞がないようにするということは、その領域にアルカリ金属が凝縮しないことのみならず、その領域に凝縮したアルカリ金属（例えば機械的に）を取り除くことをも含んでいる。

## 【0031】

上記のようなアルカリ金属の凝集等を防止するため、本発明では、第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、III族窒化物結晶を成長させると同時に、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液の表面より上部の温度を、アルカリ金属蒸気が凝縮しない温度以上に制御することを特徴としている。すなわち、第1の反応容器内の混合融液表面より上部の温度が、混合融液表面を含む混合融液の温度以上となっていることもこれに含まれる。

## 【0032】

図1は本発明の結晶成長装置の第1の構成例を示す図である。図1の例では、

第1の反応容器101内には、アルカリ金属としてのNaと、少なくともIII族金属元素を含む物質としての金属Gaとが収容され、それらはIII族窒化物結晶が成長する温度領域で混合融液102を形成している。

#### 【0033】

ここで、第1の反応容器101は、ステンレス製であり、第1の反応容器101内の空間領域には、少なくとも窒素元素を含む物質として窒素ガス(N<sub>2</sub>)103が充填されている。この窒素ガス103は、窒素供給管104を通して、第1の反応容器101外から供給可能な状態となっており、窒素圧力を調整するために、図1の装置では、圧力調整機構105が設けられている。この圧力調整機構105は、例えば、圧力センサー及び圧力調整弁等により構成されており、この圧力調整機構105によって、第1の反応容器101内の窒素圧力は、例えば50気圧に制御されている。

#### 【0034】

また、図1の結晶成長装置では、アルカリ金属NaとIII族金属Gaの混合融液102が保持されている第1の反応容器101の領域の外側には、この混合融液102内あるいは混合融液102表面で、III族窒化物が結晶成長可能な温度に制御できるように第1の加熱装置106が設けられている。

#### 【0035】

さらに、図1の結晶成長装置では、混合融液102の表面より上部の温度を制御できるように、第2の加熱装置107が第1の加熱装置106の上部に設けられている。

#### 【0036】

このような構成では、第1の加熱装置106によりIII族窒化物結晶が成長する温度(例えば750℃)に制御することで、アルカリ金属であるNaとIII族金属原料であるGaが混合融液102を形成する。ここで、アルカリ金属であるNaとIII族金属原料であるGaからなる混合融液102の表面よりも上部の温度が混合融液102の温度以上となるように、第2の加熱装置107により第1の反応容器101の上部の温度が制御されている。この状態で、混合融液102からIII族金属であるGaが供給され、成長温度に一定保持することで、III族窒

化物としてのGaN結晶が混合融液中108及び混合融液表面109で結晶成長する。

## 【0037】

図1の結晶成長装置では、NaとGaの混合融液中108及び混合融液表面109で、窒素ガスとGaとが反応することで、あるいは、窒素ガスから供給された融液中の窒素成分とGaとが反応することで、継続的なGaN結晶が成長し、結晶サイズの大きなものを得ることが可能となる。

## 【0038】

さらに、図1の結晶成長装置では、アルカリ金属であるNaとIII族金属原料であるGaからなる混合融液102の表面よりも上部の温度が混合融液102の温度以上となるように、第2の加熱装置107により第1の反応容器101の上部の温度が制御されていることで、第1の反応容器101の上部へのNaの凝縮が防止できる。すなわち、混合融液102上部の温度が混合融液102の温度以上であることから、第1の反応容器101の上部へのNaの凝縮が防止できる。この結果、窒素供給管104へのNaの凝縮を防止することが可能となる。すなわち、窒素供給管104へのNaの凝縮による窒素導入の阻害を防止することが可能となる。また、混合融液102のアルカリ金属NaとIII族金属Gaとの組成の変化が生じにくくなり、安定的な結晶成長が可能となる。ここで、アルカリ金属（アルカリ金属蒸気）Naは第1の反応容器101内に閉じ込められることとなる。

## 【0039】

換言すれば、混合融液102の表面よりも上部の温度が混合融液102の温度よりも低い場合には、第1の反応容器101の内壁や窒素供給管104へのNaの凝縮が生じてしまう。この結果、混合融液102中のアルカリ金属NaとIII族金属Gaとの組成が変化したり、窒素供給管104をNaが塞いでしまい、窒素の供給が困難な状態になる。本発明では、混合融液102の表面よりも上部の温度が混合融液102の温度以上となるように、第2の加熱装置107により第1の反応容器101の上部の温度が制御されていることで、このような状況を回避することが可能となる。

## 【0040】

また、図1の結晶成長装置において、さらに、窒素原料が第1の反応容器101の外部から第1の反応容器101内に通過する領域を、温度制御するようにすることもできる。

## 【0041】

図2は本発明の結晶成長装置の第2の構成例を示す図であり、図2の結晶成長装置では、図1の結晶成長装置において、さらに、窒素原料が第1の反応容器101の外部から第1の反応容器101内に通過する領域を、温度制御するように構成されている。

## 【0042】

すなわち、図2の結晶成長装置では、窒素原料が第1の反応容器101の外部から第1の反応容器101内に通過する領域（すなわち窒素供給管104）を温度制御するために、窒素供給管104の外側に第3の加熱装置110が設けられている。

## 【0043】

図2の結晶成長装置では、第3の加熱装置110によって窒素供給管104の温度制御が可能となる。すなわち、第3の加熱装置110によって窒素供給管104を加熱することで、図1の結晶成長装置よりもさらに効果的に、アルカリ金属が窒素供給管104に凝縮することを防止することができる。その結果、窒素を反応容器101内により一層スムーズに導入することが可能となり、安定的な結晶成長が可能となる。

## 【0044】

このように、図2の結晶成長装置では、窒素原料が第1の反応容器101の外部から第1の反応容器101内に通過する領域（窒素供給管104）を加熱することで、アルカリ金属のその領域（窒素供給管104）への凝縮を防止している。前述したように、窒素原料が通過する領域（窒素供給管104）へのアルカリ金属の凝縮を防ぐ以外に、この領域（窒素供給管104）に吸着したアルカリ金属を（例えば機械的に）取り除くこともできるが、装置上の構造等を考慮すると、図2の結晶成長装置のような構造の方が簡便に本来の機能を満足する。また、

図2の結晶成長装置のように窒素原料が通過する領域（窒素供給管104）の温度を制御可能となっていることで、もしアルカリ金属がその領域（窒素供給管104）に凝縮した場合でも、この領域（窒素供給管104）を加熱することで、凝集したアルカリ金属を再蒸発させることが可能となる。

## 【0045】

図1、図2の結晶成長装置の構成例の他にも、アルカリ金属蒸気を第1の反応容器内に閉じ込める機能を実現することが可能である。例えば、第1の反応容器の外側に第2の反応容器を設け、第2の反応容器の外側から窒素原料を導入し、第1の反応容器は、第2の反応容器からの窒素原料を透過しつつ、アルカリ金属蒸気を閉じ込める構造とすることもできる。

## 【0046】

このような構成では、窒素原料は第2の反応容器の外部より第2の反応容器内に導入される。第1の反応容器の内部にはアルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液があり、窒素原料は第2の反応容器を透過して第1の反応容器内に導入され、第1の反応容器内においてアルカリ金属とIII族金属と窒素原料が反応することで、III族窒化物が結晶成長する。III族窒化物が結晶成長する温度領域では、アルカリ金属はある蒸気圧を有し、そのアルカリ金属蒸気は第1の反応容器内に閉じ込められる。

## 【0047】

図3は本発明の結晶成長装置の第3の構成例を示す図であり、図3の結晶成長装置では、第1の反応容器101の外側に第2の反応容器111を設け、第2の反応容器111の外側から窒素原料を導入し、第1の反応容器101は、第2の反応容器111からの窒素原料を透過しつつ、アルカリ金属蒸気を閉じ込める構造となっている。

## 【0048】

すなわち、図3の結晶成長装置では、第1の反応容器101の外側に第2の反応容器111がある。そして、第1の反応容器101の上部には蓋112がある。ここで、第1の反応容器101の材質はBN（窒化硼素）であり、第2の反応容器111はステンレス製である。

## 【0049】

第1の反応容器101内には、アルカリ金属としてのNaと、少なくともIII族金属元素を含む物質としての金属Gaが収容されており、それらはIII族窒化物結晶が成長する温度領域で混合融液102を形成している。そして、少なくとも窒素元素を含む物質として窒素ガス(N<sub>2</sub>)が、第1の反応容器101内の空間領域103と、第2の反応容器111内の空間領域113に充填されている。この窒素ガスは、窒素供給管104を通して、第2の反応容器111の外部から第2の反応容器111内に供給可能となっている。さらに、第1の反応容器101の蓋112には、窒素ガスが透過できる程度の微細な隙間があり、その隙間を透過して窒素ガスが第2の反応容器111から第1の反応容器101内に供給可能となっている。

## 【0050】

なお、窒素圧力を調整するために、図3の装置では、圧力調整機構105が設けられている。この圧力調整機構105は、例えば、圧力センサー及び圧力調整弁等により構成されており、この圧力調整機構105によって、第2の反応容器111、第1の反応容器101内の窒素圧力は、例えば50気圧に制御されている。

## 【0051】

また、図3の結晶成長装置では、第2の反応容器111の外側には、第1の反応容器101内の混合融液102内あるいは混合融液102表面で、III族窒化物が結晶成長可能な温度に制御できるように加熱装置116が設けられている。

## 【0052】

このような構成では、加熱装置116により、III族窒化物結晶が成長する温度(例えば750°C)に制御することで、アルカリ金属であるNaとIII族金属原料であるGaとの混合融液102が形成される。この状態で、混合融液102からIII族金属であるGaが供給され、成長温度に一定保持することで、III族窒化物としてのGaN結晶が混合融液中108及び混合融液表面109で結晶成長する。

## 【0053】

図3の結晶成長装置では、NaとGaの混合融液中108及び混合融液表面109で、窒素ガスとGaとが反応することで、あるいは、窒素ガスから供給された融液中の窒素成分とGaとが反応することで、継続的なGaN結晶が成長し、結晶サイズの大きなものを得ることが可能となる。

#### 【0054】

ところで、図3の結晶成長装置では、第1の反応容器101とその蓋112があることで、第1の反応容器101内のアルカリ金属を第1の反応容器101内に大部分閉じ込めることが可能となる。これにより、アルカリ金属とIII族金属の組成の変動が抑制され、制御性良くIII族窒化物結晶を成長することが可能となる。この時、アルカリ金属の窒素供給管104への凝縮も抑制できる。

#### 【0055】

また、図1の結晶成長装置において説明したように、アルカリ金属であるNaとIII族金属原料であるGaからなる混合融液102の表面より上部の温度が混合融液102の温度以上となるように第1の反応容器101内の温度を制御する場合には、より確実にアルカリ金属の混合融液102以外への凝縮等による拡散を防止することが可能となる。

#### 【0056】

また、図1、図2、図3の結晶成長装置において、窒素原料を第1の反応容器101、あるいは、第2の反応容器111の水平方向から、もしくは、水平方向よりも下側方向から、反応容器101または111内に導入することもできる。

#### 【0057】

図4は本発明の結晶成長装置の第4の構成例を示す図であり、図4の結晶成長装置では、窒素供給管104が第2の反応容器111の下側に接続されている。そのため、窒素原料である窒素ガスは、第2の反応容器111の下側から供給される。本願の発明者は、蒸気となったアルカリ金属は反応容器内の上部により多く凝縮することを実験的に確認しており、図4の結晶成長装置のように下側から窒素ガスを導入することで、窒素供給管104へのアルカリ金属の凝縮をより確実に防止することができる。その結果、窒素ガスの導入をより確実に行うことが可能となり、結晶成長の制御性（窒素圧力の制御）を高めることができる。

## 【0058】

なお、図4の例では、窒素ガスを第2の反応容器111の下側から導入したが、窒素ガスの導入方向は、第2の反応容器111に対し水平方向よりも下側方向であれば上述の効果を得ることができる。

## 【0059】

また、図4の結晶成長装置は、図3の結晶成長装置の構成に適用したものとなっているが、図1あるいは図2の結晶成長装置の構成に適用することもできる。すなわち、この場合、窒素原料を第1の反応容器101、あるいは、第2の反応容器111の水平方向から、もしくは、水平方向よりも下側方向から、反応容器101または111内に導入することで、図4の結晶成長装置において得られたと同様の効果を得ることができる。

## 【0060】

なお、上述の例では、低融点かつ高蒸気圧の金属（アルカリ金属）としてNaを用いているが、Naのかわりに、カリウム（K）等を用いることもできる。すなわち、アルカリ金属としては、III族窒化物結晶を成長させる温度において、融液となるものであれば、任意のアルカリ金属を用いることができる。

## 【0061】

また、上述の例では、少なくともIII族金属元素を含む物質として、Gaを用いているが、Ga以外にも、AlやIn等の単体の金属、あるいは、それらの混合物、合金等を用いることもできる。

## 【0062】

また、上述の例では、少なくとも窒素元素を含む物質として窒素ガスを用いているが、窒素ガス以外にも、NH<sub>3</sub>等のガスを用いることもできる。

## 【0063】

また、上述の例では、第1の反応容器101をステンレス製のものとしているが、第1の反応容器101としては、外部と雰囲気を遮断し、III族窒化物結晶を成長させることができが可能な温度、圧力に耐えうるもので、かつアルカリ金属と反応せずにIII族窒化物が結晶成長する際に不純物として溶出するようなものでなければ、任意の材料からなるものを用いることができる。

## 【0064】

上述した各結晶成長装置（すなわち、図1、図2、図3、あるいは図4に示したような結晶成長装置）を用いて、III族窒化物結晶を結晶成長させることで、結晶品質が高く、デバイスを作製することが可能な程度に大きいIII族窒化物結晶を、低コストで提供することができる。

## 【0065】

本発明によるIII族窒化物結晶の成長方法の一例としては、III族金属としてG a、窒素原料として窒素ガス、フラックスとしてN aを用い、反応容器及びフラックス容器の温度を750℃とし、窒素圧力を50kg/cm<sup>2</sup>Gに一定にする。このような条件下で、GaN結晶が成長可能である。

## 【0066】

また、本発明の成長方法により成長させたIII族窒化物結晶を用いて、III族窒化物半導体デバイスを作製することができる。

## 【0067】

図5は本発明に係る半導体デバイスの構成例を示す図である。なお、図5の例では、半導体デバイスは半導体レーザとして構成されている。図5を参照すると、この半導体デバイスは、上述したような仕方で結晶成長させたIII族窒化物結晶を用いたn型GaN基板301上に、n型AlGaNクラッド層302、n型GaNガイド層303、InGaN MQW（多重量子井戸）活性層304、p型GaNガイド層305、p型AlGaNクラッド層306、p型GaNコンタクト層307が順次に結晶成長されている。この結晶成長方法としては、MOCVD（有機金属気相成長）法やMBE（分子線エピタキシー）法等の薄膜結晶成長方法を用いることができる。

## 【0068】

次いで、GaN、AlGaN、InGaNの積層膜にリッジ構造を形成し、SiO<sub>2</sub>絶縁膜308をコンタクト領域のみ穴開けした状態で形成し、上部及び下部に各々p側オームミック電極A1/Ni 309及びn側オームミック電極A1/Ti 310を形成して、図5の半導体デバイス（半導体レーザ）が構成される。

## 【0069】

この半導体レーザのp側オーム電極A1/Ni 309及びn側オーム電極A1/Ti 310から電流を注入することで、この半導体レーザは発振し、図5の矢印Aの方向にレーザ光を出射させることができる。

#### 【0070】

この半導体レーザは、本発明のIII族窒化物結晶(GaN結晶)を基板301として用いているため、半導体レーザデバイス中の結晶欠陥が少なく、大出力動作且つ長寿命のものとなっている。また、GaN基板301はn型であることから、基板301に直接電極310を形成することができ、第1の従来技術(図6)のようにp側とn側の2つの電極を表面からのみ取り出す必要がなく、低コスト化を図ることが可能となる。

#### 【0071】

さらに、図5の半導体デバイスでは、光出射端面を劈開で形成することが可能となり、チップの分離と併せて、低コストで高品質なデバイスを実現することができる。

#### 【0072】

##### 【発明の効果】

以上に説明したように、請求項1乃至請求項10記載の発明によれば、第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、III族窒化物結晶を成長させるので、第1あるいは第2の従来技術で述べたような複雑な工程を必要とせず、低コストで高品質なIII族窒化物結晶を得ることが可能となる。さらに、100°C以下と成長温度が低く、100kg/cm<sup>2</sup>G以下と圧力も低い条件下でIII族窒化物の結晶成長が可能となることから、第3の従来技術のように超高压、超高温に耐えうる高価な反応容器を用いる必要がない。その結果、低コストでIII族窒化物結晶を得ることが可能となる。また、低温、低圧であることから、種結晶を核として結晶成長させることで、III族窒化物結晶の大きさを大きくすることが可能となる。

#### 【0073】

特に、請求項1記載の発明によれば、第1の反応容器内で、アルカリ金属と少

なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、III族窒化物結晶を成長させるとときに、アルカリ金属蒸気を第1の反応容器内に閉じ込めるので、アルカリ金属の蒸発、凝縮を防止することができ、窒素原料の導入の阻害、及び原料組成の変動を抑制することが可能となる。その結果、結晶成長の制御性を向上させることができて、良質なIII族窒化物結晶を安定に成長させることができる。

## 【0074】

また、請求項2記載の発明によれば、第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、III族窒化物結晶を成長させるとときに、窒素原料が第1の反応容器の外部から第1の反応容器内に通過する領域を、アルカリ金属蒸気が塞がないようにするので、第1の反応容器内への窒素導入の阻害を防止することができる。その結果、結晶成長の制御性を向上させることができて、良質なIII族窒化物結晶を安定に成長させることができる。

## 【0075】

また、請求項3、請求項7記載の発明によれば、第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、III族窒化物結晶を成長させるとときに、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液の表面より上部の温度を、アルカリ金属蒸気が凝縮しない温度以上に制御するので、第1の反応容器上部へのアルカリ金属の凝縮を防止でき、窒素原料導入の阻害、及び原料組成の変動を抑制することができる。その結果、結晶成長の制御性を向上させることができて、良質なIII族窒化物結晶を安定に成長させることができる。

## 【0076】

また、請求項4、請求項8記載の発明によれば、第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、III族窒化物結晶を成長させるとときに、窒素原料が第1の反応容器の外部から第1の反応容器内に通過する領域を、温度制御するので、窒素原料が通過する領域でのアルカリ金属の凝縮をより確実に防止でき、窒

素原料導入の阻害、及び原料組成の変動を抑制することが可能となる。その結果、結晶成長の制御性を向上させることができ、良質なIII族窒化物結晶を安定に成長させることができる。

## 【0077】

また、請求項5、請求項9記載の発明によれば、第1の反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液と第1の反応容器の外部から導入される窒素原料とを用いて、III族窒化物結晶を成長させるときに、第1の反応容器の外側に第2の反応容器を設け、第2の反応容器の外側から窒素原料を導入し、第2の反応容器内の窒素原料を第1の反応容器内に導入しつつ、第1の反応容器内にアルカリ金属蒸気を閉じ込めるので、窒素原料導入の阻害、及び原料組成の変動を抑制することが可能となる。その結果、結晶成長の制御性を向上させることができ、良質なIII族窒化物結晶を安定に成長させることができる。

## 【0078】

また、請求項6、請求項10記載の発明によれば、窒素原料を、第1の反応容器あるいは第2の反応容器の水平方向から、もしくは、水平方向よりも下側方向から、第1の反応容器あるいは第2の反応容器内に導入するので、窒素原料を導入する領域へのアルカリ金属の凝縮を防止することができ、窒素原料導入の阻害、及び原料組成の変動を抑制することが可能となる。その結果、結晶成長の制御性を向上させることができ、良質なIII族窒化物結晶を安定に成長させることができ。

## 【0079】

また、請求項11記載の発明によれば、請求項1乃至請求項6のいずれか一項に記載の結晶成長方法を用いて結晶成長させたIII族窒化物結晶であるので、結晶品質が高く、デバイスを作製することができる程度に大きいIII族窒化物結晶を、低コストで提供することができる。

## 【0080】

また、請求項12記載の発明によれば、請求項11記載のIII族窒化物結晶を用いて作製されたIII族窒化物半導体デバイスであるので、高性能なデバイスを低コストで実現できる。すなわち、上記III族窒化物結晶は、結晶欠陥の少ない

高品質な結晶であり、このIII族窒化物結晶を用いて、デバイスを作製あるいは基板として用いて、薄膜成長からデバイス作製を行うことで、高性能なデバイスを実現できる。なお、ここで言う高性能とは、例えば半導体レーザや発光ダイオードの場合には、従来実現できていない高出力且つ長寿命なものであり、電子デバイスの場合には低消費電力、低雑音、高速動作、高温動作可能なものであり、受光デバイスとしては低雑音、長寿命等のものである。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明に係る結晶成長装置の第1の構成例を示す図である。

## 【図2】

本発明に係る結晶成長装置の第2の構成例を示す図である。

## 【図3】

本発明に係る結晶成長装置の第3の構成例を示す図である。

## 【図4】

本発明に係る結晶成長装置の第4の構成例を示す図である。

## 【図5】

本発明に係る半導体デバイスの構成例を示す図である。

## 【図6】

従来のレーザダイオードを示す図である。

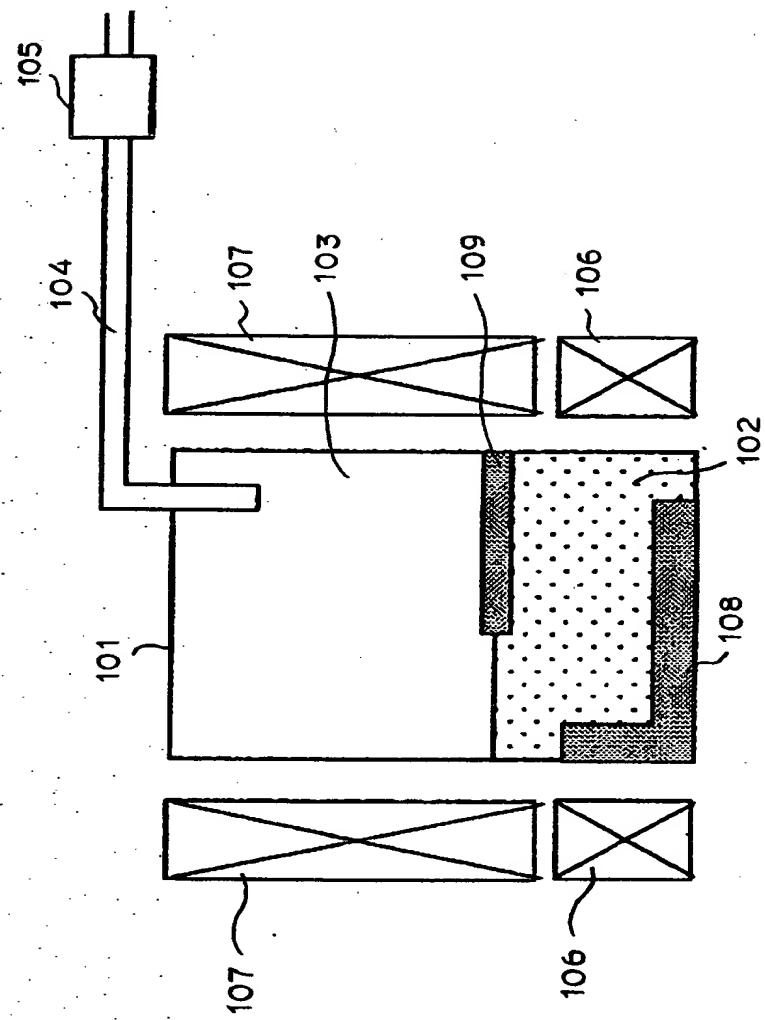
## 【符号の説明】

101	第1の反応容器
102	混合融液
103	窒素ガス
104	窒素供給管
105	圧力調整機構
106	第1の加熱装置
107	第2の加熱装置
108	混合融液中

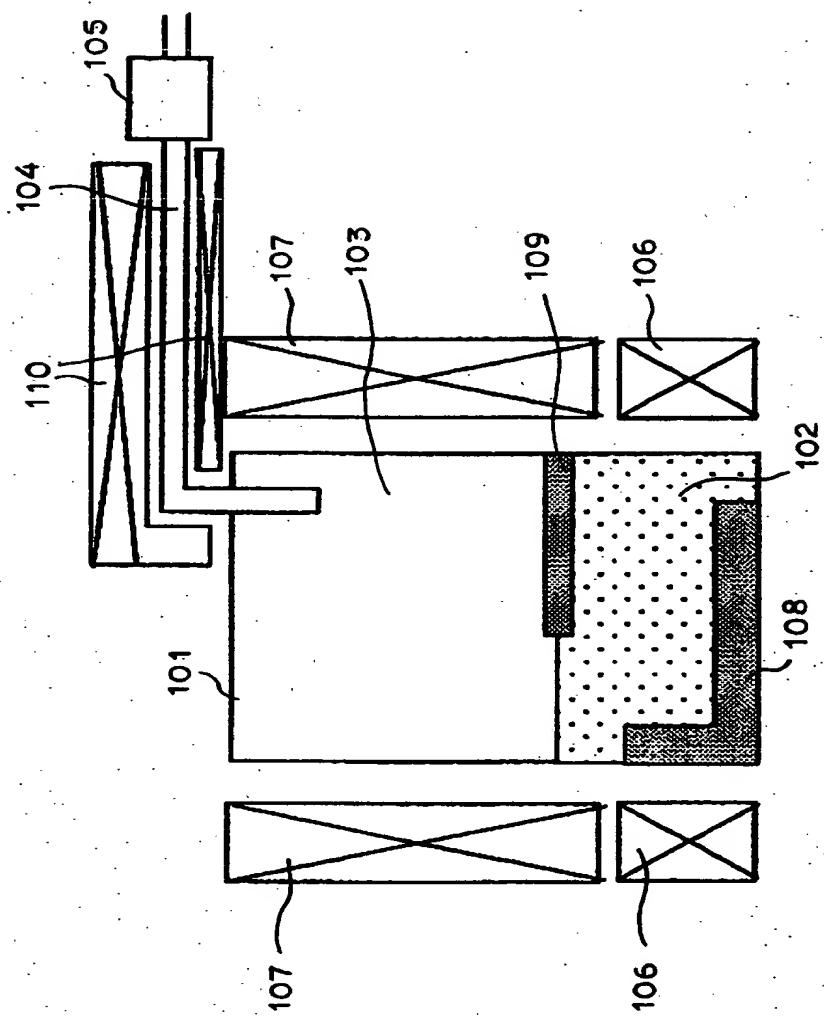
109 混合融液表面  
 110 第3の加熱装置  
 111 第2の反応容器  
 112 蓋  
 116 加熱装置  
 301 n型GaN基板  
 302 n型AlGaNクラッド層  
 303 n型GaNガイド層  
 304 InGaN MQW(多重量子井戸)活性層  
 305 p型GaNガイド層  
 306 p型AlGaNクラッド層  
 307 p型GaNコンタクト層  
 308 SiO<sub>2</sub>絶縁膜  
 309 p側オーム電極Al/Ni  
 310 n側オーム電極Al/Ti

【書類名】 図面

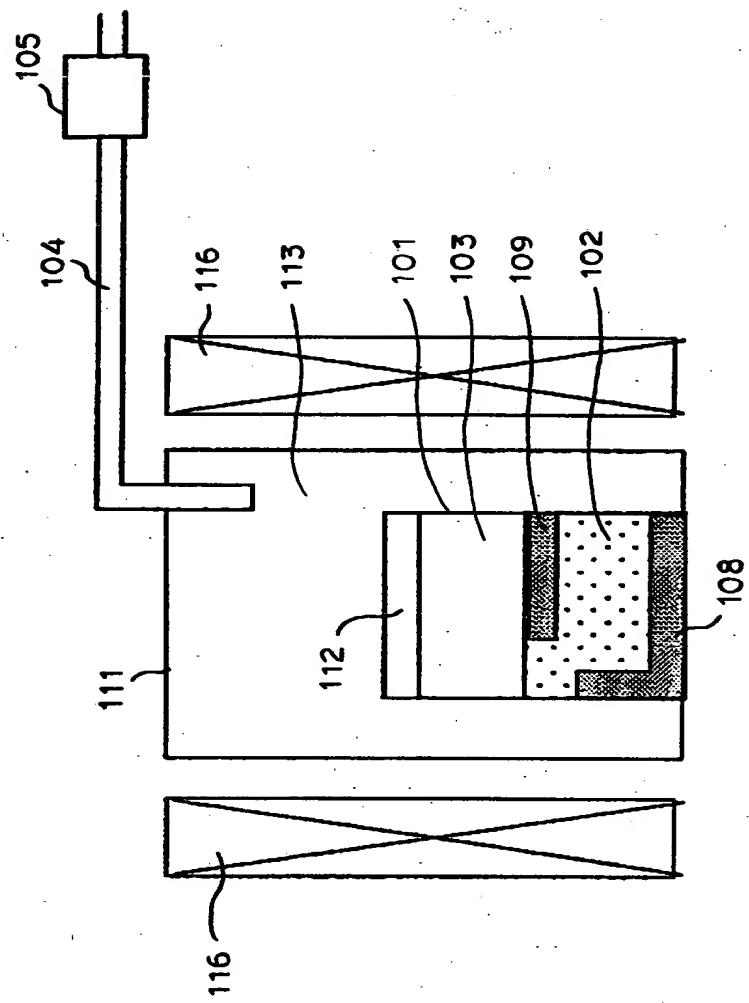
【図1】



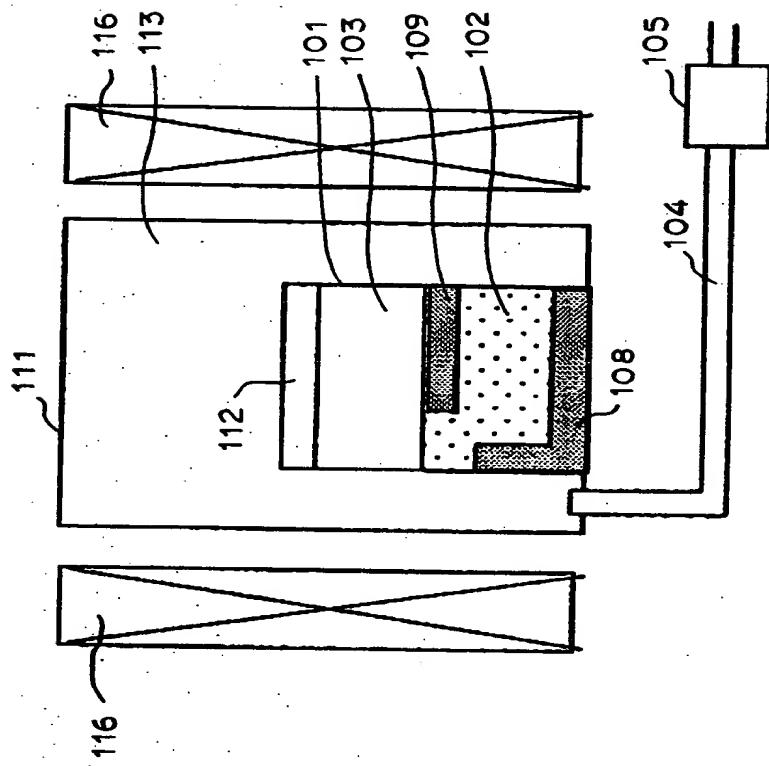
【図2】



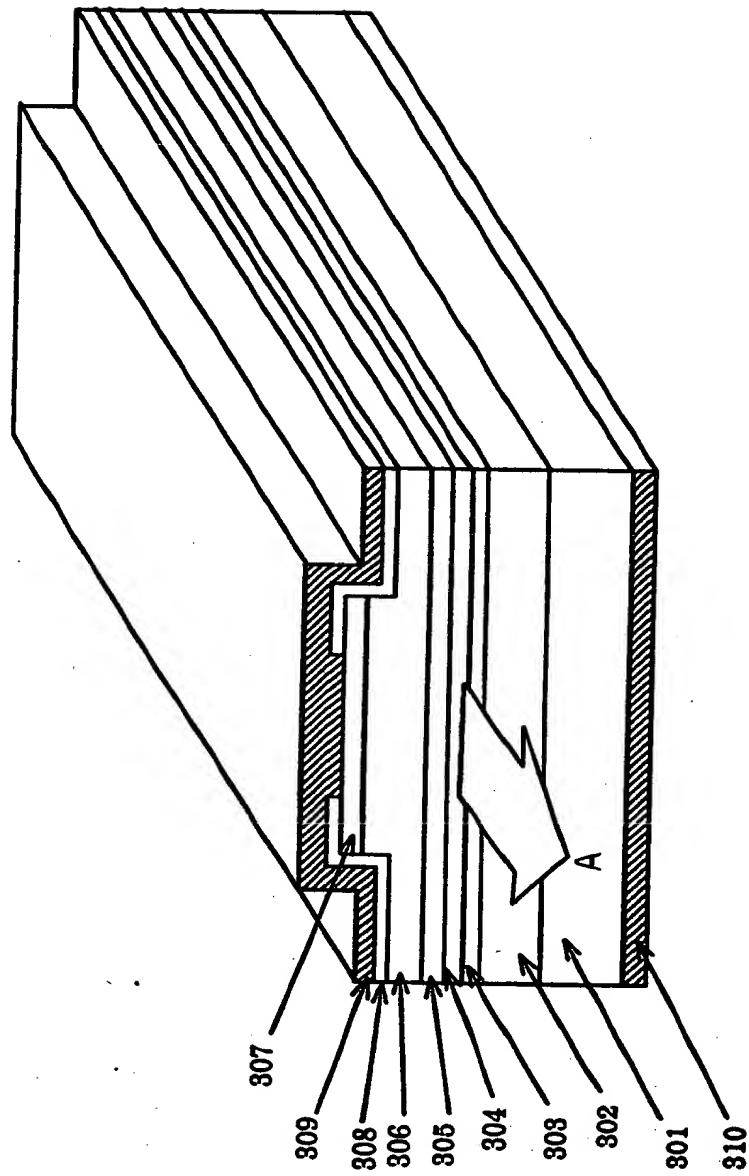
【図3】



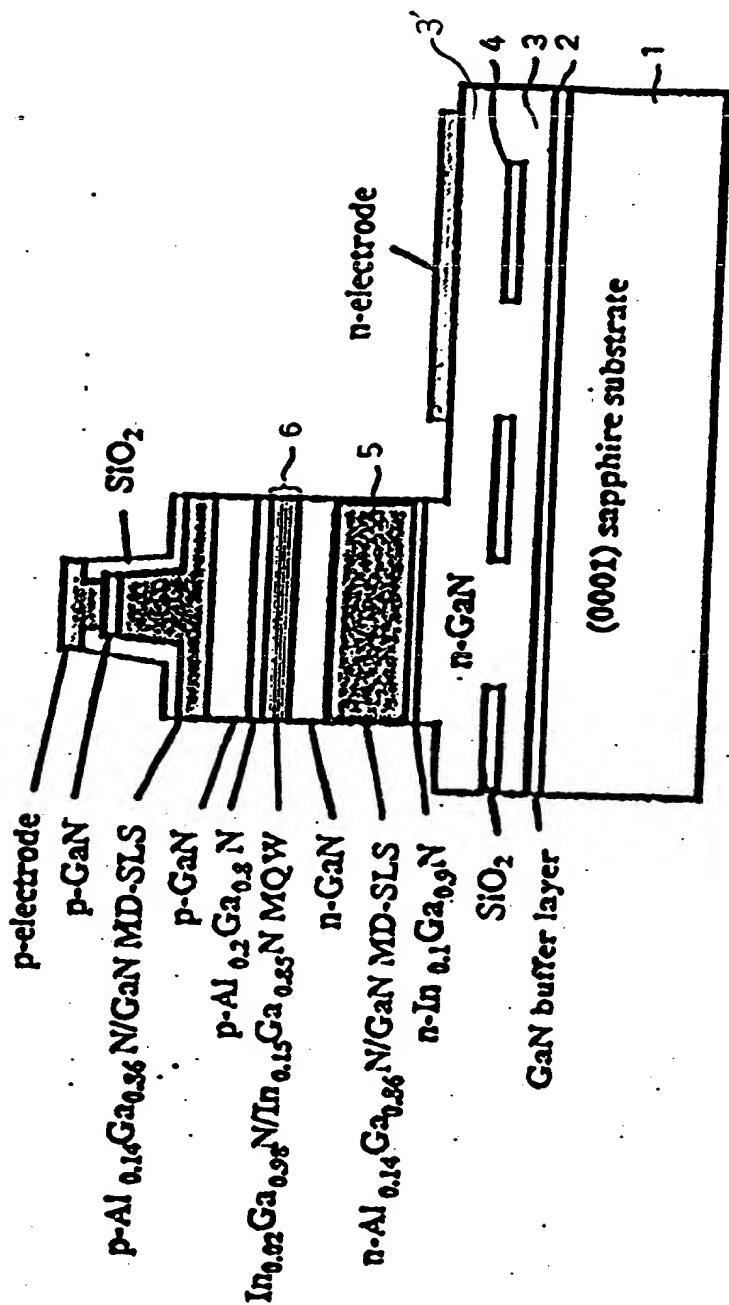
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 工程を複雑化させることなく、高価な反応容器を用いることなく、かつ、結晶の大きさが小さくなることなく、高性能の発光ダイオードやLD等のデバイスを作製するための実用的な大きさのIII族窒化物結晶を提供し、また、このようなIII族窒化物結晶を成長させることの可能な結晶成長方法および結晶成長装置を提供する。

【解決手段】 第1の反応容器101内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む混合融液102と第1の反応容器101の外部から導入される窒素原料とを用いて、III族窒化物結晶を成長させるときに、アルカリ金属蒸気を第1の反応容器101内に閉じ込める。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
氏 名 株式会社リコー